

Patent number: JP9040936

Publication date: 1997-02-10

Title: METAL TRAPPING AGENT AND ITS PRODUCTION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a metal trapping agent having dithioic acid groups and/or dithioate groups as functional groups, freed from a risk of forming a toxic hydrogen sulfide gas and contributing to the widening of a working scope and the improvement in the safety of working, and a process for producing the same.

SOLUTION: A polyalkylenepolyamine and/or an aromatic polyamine each of which contains at least two sec. amino groups and freed from any prim. amino group is reacted with carbon disulfide to obtain a metal trapping agent having dithioic acid groups and/or dithioate groups as functional groups introduced into the nitrogen atoms of the sec. amino groups of the polyalkylenepolyamine and/or the aromatic polyamine.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-40936

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 0 8		C 0 9 K 3/00	1 0 8 A
B 0 1 J 20/26			B 0 1 J 20/26	Z
C 0 8 G 73/04	NTD		C 0 8 G 73/04	NTD

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平7-209044

(22)出願日 平成7年(1995)7月25日

(71)出願人 000114318

ミヨシ油脂株式会社

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号

(72)発明者 細田 和夫

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ
油脂株式会社内

(72)発明者 杉山 克之

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ
油脂株式会社内

(72)発明者 守屋 雅文

東京都葛飾区堀切4丁目66番1号 ミヨシ
油脂株式会社内

(74)代理人 弁理士 細井 勇

(54)【発明の名称】 金属捕集剤及びその製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 有毒な硫化水素ガスが発生する虞れがなく、作業範囲の拡大と作業の安全性向上に貢献できる、ジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を官能基として有する金属捕集剤及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 2級アミノ基を少なくとも2個有し、且つ1級アミノ基を有さないポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンと二硫化炭素とを反応させて、ポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンの2級アミノ基の窒素原子に官能基として導入した、ジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を有することを特徴とする金属捕集剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2級アミノ基を少なくとも2個有し、且つ1級アミノ基を有さないポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンと二硫化炭素とを反応させて、ポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンの2級アミノ基の窒素原子に官能基として導入した、ジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を有することを特徴とする金属捕集剤。

【請求項2】 少なくとも1個の1級アミノ基を有し、且つ1級アミノ基、2級アミノ基を合計で2個以上有するポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンにハロゲン化炭化水素を反応させて得た、2級アミノ基を少なくとも2個以上有し、且つ1級アミノ基は有さないポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンと二硫化炭素を反応させて、ポリアミンの2級アミノ基の窒素原子に官能基として導入した、ジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を有することを特徴とする金属捕集剤。

【請求項3】 少なくとも1個の1級アミノ基を有し、且つ1級アミノ基、2級アミノ基を合計で2個以上有するポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンに、該ポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンの1級アミノ基1個当たりに対し、1～1.5モルのハロゲン化炭化水素を50℃以下の温度で反応させて、2級アミノ基を少なくとも2個以上有し、且つ1級アミノ基は有さないポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンを得、次いでこのポリアミンと二硫化炭素を反応させてポリアミンの2級アミノ基の窒素原子に、ジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を官能基として導入することを特徴とする金属捕集剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属捕集剤及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】廃水等に含まれる金属、特に人体に有害な水銀、カドミウム、亜鉛、鉛、銅、クロム等の金属に対しては厳しい規制が設けられており、廃水等に含まれる金属を除去するための種々の方法が検討されてきた。

【0003】廃水等に含まれる金属を除去する従来の方法としては、例えば中和凝集沈殿法、イオン浮選法、イオン交換法、電解浮上法、電気透析法、吸着法、逆浸透法等が知られている。しかしながら、中和凝集沈殿法では、生成した大量の金属水酸化物スラッジを処理しなければならないという作業上の問題や、廃棄したスラッジ中から金属イオンが河川、海水中等に再溶出して二次公害を引き起こしたり、廃水中の金属イオン濃度を国が制定する基準値以下にすることが容易でない等の問題があり、またイオン浮選法、イオン交換法、電解浮上法、電気透析法、吸着法、逆浸透法等の場合には、金属の除去

率、操作性、ランニングコスト等に問題があった

【0004】このため、これらの方法にかかわって金属捕集剤を用いて廃水中の金属を捕集除去する方法が広く利用されるようになっており、金属捕集剤としては水銀や鉛等に対して優れた吸着力を発揮する、ジチオ酸基やジチオ酸塩基を官能基として有する化合物が広く用いられている。このような化合物としては、例えばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等や、ポリエチレンイミン等のポリアルキレンポリアミンと二硫化炭素とを反応させ、ポリアルキレンポリアミンの窒素原子にジチオ酸基やジチオ酸塩基を導入した化合物が一般に用いられている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記ポリアルキレンポリアミンの窒素原子にジチオ酸基やジチオ酸塩基を官能基として導入した金属捕集剤を、廃水のpHが低い状態で廃水に添加した場合、有毒な硫化水素ガスが発生する可能性があることが判明した。金属捕集剤によって廃水を処理する場合、金属捕集剤が廃水中の金属を捕集し易いように、通常、廃水のpHを7付近に調整して処理を行っているが、近年廃水の種類の多様化に伴い、酸性物質を多量に含む廃水も多くなっている。このような低pHの廃水の処理を行う場合、アルカリを添加してpHを調整してから金属捕集剤を添加するのが普通であるが、廃水のpHを調整する前に誤って金属捕集剤が添加された場合には、硫化水素ガスが発生する虞れがあった。

【0006】また金属捕集剤は廃水の処理のみならず、ゴミ焼却場において発生する飛灰中の金属の処理や鉱山から排出される鉱滓、或いは金属を含む汚泥、金属で汚染された土壌等の処理にも用いられている。ところで飛灰はゴミの焼却残留物であるから、飛灰中には種々の物質が含有され、近年のゴミの多様化に伴い、飛灰中に多量の酸性物質が含有される場合もある。また鉱滓や汚泥、汚染された土壌等の中にも酸性物質を含有するものが多く存在する。このような酸性物質を含む飛灰や鉱滓、汚泥、土壌等に上記金属捕集剤を添加した場合にも硫化水素が発生する可能性がある。更に、飛灰の処理を行う際には種々の添加剤が併用され、中には酸性物質も含まれている。このような酸性添加剤とともに金属捕集剤を添加すると、飛灰自体に酸性物質が含有されていなくても、局部的に酸性となって硫化水素ガスが発生する可能性があることが判った。

【0007】本発明は上記課題を解決するためになされたもので、pHの低い廃水に添加したり、酸性物質を含む飛灰等を処理した場合でも、有毒な硫化水素ガスを発生する虞れのない、ジチオ酸基やジチオ酸塩基を官能基として有する金属捕集剤を製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち本発明の金属捕集剤は、2級アミノ基を少なくとも2個有し、且つ1級アミノ基を有さないポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンと二硫化炭素とを反応させて、ポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンの2級アミノ基の窒素原子に導入したジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を官能基として有することを特徴とする。また本発明の金属捕集剤は、少なくとも1個の1級アミノ基を有し、且つ1級アミノ基、2級アミノ基を合計で2個以上有するポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンにハロゲン化炭化水素を反応させて得た、2級アミノ基を少なくとも2個以上有し、且つ1級アミノ基は有さないポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンと二硫化炭素を反応させて、ポリアミンの2級アミノ基の窒素原子に官能基として導入した、ジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を有することを特徴とする。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の金属捕集剤の製造方法は、少なくとも1個の1級アミノ基を有し、且つ1級アミノ基、2級アミノ基を合計で2個以上有するポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンに、該ポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンの1級アミノ基1個当たりに対し、1～1.5モルのハロゲン化炭化水素を50℃以下の温度で反応させて、2級アミノ基を少なくとも2個以上有し、且つ1級アミノ基は有さないポリアルキレンポリアミン及び／又は芳香族ポリアミンを得、次いでこのポリアミンと二硫化炭素を反応させてポリアミンの2級アミノ基の窒素原子に、ジチオ酸基及び／又はジチオ酸塩基を官能基として導入することを特徴とする。

【0010】本発明において用いるポリアルキレンポリアミン、芳香族ポリアミンは、2級アミノ基を少なくとも2個有し、且つ1級アミノ基を有さないポリアミン（以下、このポリアミンを便宜上、“1級アミノ基非含有ポリアミン”と呼ぶことがある。）である。このような“1級アミノ基非含有ポリアミン”としては、例えば、N, N'-ジベンジルジエチレントリアミン、N, N'-ジメチルブチレントトラミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジベンジルエチレンジアミン、N, N'-ジ(イソ)ブチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジエチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 6-ジアミノヘキサン、N, N'-ジエチルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 4-ペンタンジアミン、N, N'-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 4-ペンタンジアミン、N, N'-ジメチルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニ

レンジアミン、N, N'-ジイソプロピレンジアミン等が挙げられる。また1級アミノ基と2級アミノ基とを有する通常のポリアルキレンポリアミン及び／又は通常の芳香族ポリアミン（以下、これらのポリアミンを、便宜上“通常のポリアミン”と呼ぶことがある。）とハロゲン化炭化水素とを反応させて、1級アミノ基を2級以上のアミノ基としたものも用いられるが、これらは少なくとも2個の2級アミノ基が残存していることが必要である。

【0011】上記“通常のポリアミン”としては、例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジプロピレンジアミン、ジブチレントリアミン、トリエチレントトラミン、トリプロピレントトラミン、トリブチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、テトラプロピレンペンタミン、テトラブチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、イミノビスプロピルアミン、モノメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミンやポリエチレンイミン、ポリ-2-エチルエチレンイミン、ポリ-2, 2-ジメチルエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、ポリ-2, 3-ジメチルエチレンイミン、ポリ-2-メチルエチレンイミン等が挙げられる。これらのポリアルキレンポリアミンは2種以上を混合して用いることができる。ポリエチレンイミンは、平均分子量が100～500, 000のものが好ましい。芳香族ポリアミンとしては、メタキシレンジアミン、1,3-ビスアミノシクロヘキサン、フェニレンジアミン等が挙げられる。

【0012】上記“通常のポリアミン”は、例えばN-アルキル置換基、N-ヒドロキシルアルキル置換基、N-アシル置換基等の分岐鎖を有していても良い。N-ヒドロキシルアルキル置換基は、上記ポリアルキレンポリアミンとエポキシアルカンとを反応させることにより導入され、N-アシル置換基は、ポリアルキレンポリアミンと脂肪酸類を反応させることにより導入される。またN-アルキル置換基はポリアルキレンポリアミンとハロゲン化炭化水素を作用させることにより導入される。N-ヒドロキシルアルキル置換基は、アルキル基の炭素数が2～28であることが好ましく、N-アシル置換基は炭素数2～24であることが好ましい。またN-アルキル置換基は炭素数2～18であることが好ましい。更に、上記ポリアルキレンポリアミンの1種又は2種以上とエビハロヒドリンとを反応させて架橋したものも、“通常のポリアミン”として使用することができる。

【0013】ハロゲン化炭化水素は1級アミノ基のみならず2級アミノ基とも反応し、2級アミノ基がハロゲン化炭化水素と反応すると、二硫化炭素と反応しない不活性な3級アミノ基になってしまうため、1級アミノ基が1個のみの場合には、ハロゲン化アルキルと反応後に2個以上の2級アミノ基が残存しなくなる虞れがある。こ

のため少なくとも2個の2級アミノ基が残存するようにするために、“通常のポリアミン”として、1級アミノ基を2個以上有するものを用いることが好ましい。

【0014】本発明においてハロゲン化炭化水素としては、塩化アルキル、フッ化アルキル、ヨウ化アルキル等のハロゲン化脂肪族炭化水素類、塩化ベンジル、臭化ベンジル等のハロゲン化芳香族炭化水素類等が挙げられるが、塩化アルキルが好ましい。またハロゲン化脂肪族炭化水素の場合、アルキル基の炭素数が1~28のものが好ましい。ハロゲン化炭化水素と、“通常のポリアミン”との反応は、“通常のポリアミン”に、溶媒の存在下又は非存在下に、ハロゲン化炭化水素を滴下し、50℃以下の温度、好ましくは5~50℃の低温で両者を反応させる。上記溶媒としては水、アルコール類、エーテル類、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類等が挙げられる。

【0015】“通常のポリアミン”にN-アルキル基を導入する場合にも、“通常のポリアミン”とハロゲン化炭化水素とを反応させるが、この反応は、従来100℃程度の温度で行われていた。本発明者等の研究によると、このような高温で反応を行った場合、1級アミノ基と2級アミノ基の両方にアルキル基が導入されるため、反応に用いるハロゲン化炭化水素の量が少ないと、1級アミノ基は完全にはなくならず、1級アミノ基が一部残存していることが判った。また多量のハロゲン化炭化水素を反応に用いると、全ての1級アミノ基にアルキル基を導入することはできるが、十分な量の官能基を導入し得るだけの2級アミノ基が残存しなくなるという問題があった。本発明者等は鋭意研究した結果、“通常のポリアミン”とハロゲン化炭化水素との反応を、50℃以下という低温で行うことにより、主として1級アミノ基にアルキル基を導入でき、2級アミノ基を残存させることができることが判った。更に、ハロゲン化炭化水素は1~20時間かけて“通常のポリアミン”に滴下して反応させることが好ましい。

【0016】上記したようにハロゲン化アルキルと“通常のポリアルキレンポリアミン”との反応生成物が、2級アミノ基を少なくとも2個有するようにするには、“通常のポリアミン”として1級アミノ基を2個以上有するものを用い、50℃以下という低温で行う方法が採用することが好ましいが、例えばこのような低温で反応を行ったとしても、1級アルキル基の数に対し過剰のハロゲン化炭化水素を使用した場合には、2級アミノ基を2個以上残存させることが困難となる。またハロゲン化炭化水素の使用量が1級アミノ基に対して当量未満であると、1級アミノ基が残存することとなり好ましくない。従って、“通常のポリアミン”の1分子中に存在する1級アミノ基1個当たりに対し、1~1.5モルのハロゲン化アルキルを使用することが好ましい。

【0017】上記のようにして得られた、“1級アミノ基非含有ポリアミン”と二硫化炭素とを反応させることにより、2級アミノ基の窒素原子に官能基としてジチオ酸基が導入された金属捕集剤を得ることができる。またこの二硫化炭素との反応をアルカリの存在下に行うか、反応終了後にアルカリで処理することにより、官能基としてジチオ酸塩基を有する金属剤が得られる。

【0018】上記アルカリとしては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物や、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物が使用できるが、水酸化ナトリウムが好ましい。またアルカリの添加量を調節することにより、ジチオ酸基とジチオ酸塩基の両方を有する金属捕集剤を得ることもできる。

【0019】二硫化炭素は、“1級アミノ基非含有ポリアミン”1分子に対し、少なくとも1個のジチオ酸基又はジチオ酸塩基を導入し得る量を添加し、“1級アミノ基非含有ポリアミン”が高分子量ポリアミンの場合、分子中の2級アミノ基1個当たり、平均して0.05~1個のジチオ酸基又はジチオ酸塩基を導入することが好ましく、特に0.3~1個のジチオ酸基又はジチオ酸塩基を導入することが好ましい。“1級アミノ基非含有ポリアミン”と二硫化炭素とを反応させるには、“1級アミノ基非含有ポリアミン”の温度を10~100℃に保持しながら、二硫化炭素を30分~2時間かけて徐々に添加し、添加終了後、30~100℃で1~15時間攪拌下に反応させることが好ましい。

【0020】本発明方法により製造される金属捕集剤は、廃水中の金属の捕集の他に、排煙中に含まれるガス状の金属の捕集、ゴミ焼却場等の焼却灰、鉈山等から排出される鉈滓、排水処理の際の中和凝集沈殿処理や凝集剤による沈殿処理によって生じる産業廃棄物としての汚泥、汚染が進んだ土壌等の金属を含む固体状廃棄物中の金属の固定化等の目的でも使用することができる。

【0021】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1~7

表1に示す量のポリアルキレンポリアミン100g及び純水170gを、攪拌機、温度計、滴下ロート及び冷却器を付けた1リットルの四ツ口フラスコに仕込み、表1に示す温度においてハロゲン化炭化水素を滴下ロートより滴下し、更に滴下終了後、同温度にて反応系を10時間攪拌保持した。ハロゲン化炭化水素の種類、滴下量を表1に示した。次いでフラスコ内に表1に示す濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、同表に示す温度にて同表に示す量の二硫化炭素を滴下し、滴下終了後、更に90℃に加熱して3時間攪拌保持した。

【0022】

【表1】

		ハロゲン化炭化水素との反応条件				二硫化炭素との反応条件			
		ポリアミンの種類	ハロゲン化炭化水素の種類	ハロゲン化炭化水素滴下量(g)	滴下温度(℃)	水酸化ナトリウム		二硫化炭素滴下量(g)	二硫化炭素滴下温度(℃)
						濃度(%)	量(g)		
実施例	1	N, N'-ジベンジルジエチレントリアミン	実施例1〜3で用いたポリアミンは、1級アミノ基を有していないものであるため、ハロゲン化炭化水素との反応を行わずに用いた。			5	850	80	40
	2	N, N'-ジメチルブチレントラミン				10	470	89	80
	3	N, N'-ジメチルエチレンジアミン				15	267	86	30
	4	トリエチレンテトラミン	クロロプロパン	119	10〜15	5	1090	104	60
	5	ポリエチレンイミン(MW=1800)	ブロモエタン	56	5〜10	15	273	78	40
	6	ポリエチレンイミン(MW=200,000)	クロロヘキサン	62	10〜20	5	820	78	70
	7	メタキシレンジアミン	クロロブタン	144	20〜30	10	296	56	40
比較例	1	ジエチレントリアミン	—	—	—	5	2330	221	40
	2	トリブチレントラミン	—	—	—	10	515	99	80
	3	エチレンジアミン	—	—	—	15	160	46	30
較	4	トリエチレンテトラミン	—	—	—	5	1040	104	60
	5	ポリエチレンイミン(MW=1800)	—	—	—	15	273	78	40
	6	ポリエチレンイミン(MW=200,000)	—	—	—	5	820	78	70
	7	メタキシレンジアミン	—	—	—	10	296	56	40

【0023】得られた各金属捕集剤に酸性水溶液を添加し、硫化水素ガスの発生の有無を試験した。試験方法は、500ミリリットルの枝付きフラスコに金属捕集剤を固型分換算で2g採取し、フラスコの上部より50%硫酸水溶液50ミリリットルを滴下した後、フラスコ内に窒素ガスを供給しながらフラスコ内気体成分を2%酢酸亜鉛水溶液中に導いた。硫化水素ガスの発生は、酢酸亜鉛水溶液の白濁により確認される。結果を表2に示した。

【0024】また各金属捕集剤の金属捕集性能を試験した。試験には銅を15mg/リットル、水銀を5mg/リットル、カドミウムを9mg/リットル、鉛を10mg/リットル、亜鉛を12mg/リットル含む水溶液を用い、この水溶液1リットルに、金属捕集剤を固型物換算で0.2g添加して10分間攪拌した後、常温で静置し、金属捕集剤が金属を捕集して生成したフロックが沈降する時間を測定した。またフロックを分離除去した後、水溶液中に残存する金属濃度を原子吸光分析によって測定した。結果を表3に示す。

【0025】

【表2】

【0026】

【表3】

		硫化水素ガスの発生の有無
実 施 例	1	無
	2	無
	3	無
	4	無
	5	無
	6	無
	7	無
比 較 例	1	有
	2	有
	3	有
	4	有
	5	有
	6	有
	7	有

		フロック沈降時間 (分)	残留金属濃度 (mg／リットル)				
			Cu	Hg	Cd	Pb	Zn
実 施 例	1	3. 1	0.20	0.001	0.04	0.1	0.6
	2	2. 6	0.14	0.002	0.03	0.1	0.4
	3	5. 4	0.32	0.001	0.06	0.1	0.3
	4	1. 9	0.24	0.002	0.08	0.2	0.6
	5	2. 2	0.16	0.001	0.03	0.2	0.3
	6	1. 0	0.13	0.001	0.02	0.1	0.2
	7	2. 4	0.25	0.003	0.09	0.3	0.8
比 較 例	1	3. 4	0.16	0.001	0.05	0.2	0.6
	2	2. 6	0.17	0.002	0.04	0.1	0.5
	3	5. 5	0.34	0.002	0.14	0.1	0.3
	4	2. 0	0.28	0.003	0.12	0.2	0.5
	5	2. 3	0.18	0.002	0.06	0.2	0.4
	6	1. 0	0.16	0.002	0.04	0.2	0.4
	7	2. 3	0.29	0.004	0.10	0.4	1.2

【0027】比較例1～7

表1に示すポリアルキレンポリアミンに、ハロゲン化炭

化水素を反応させることなく、表1に示す条件で二硫化炭素を反応させて金属捕集剤を得た。得られた金属捕集剤を酸性水溶液中に添加した際の硫化水素ガスの発生の有無、及び金属捕集性能を実施例1～7と同様にして測定した。結果をそれぞれ表2、表3に併せて示す。

【0028】比較例8～11

表4に示す量のポリアルキレンポリアミン100g及び純水170gを、攪拌機、温度計、滴下ロート及び冷却器を付けた1リットルの四ツ口フラスコに仕込み、表1に示す温度においてハロゲン化炭化水素を滴下ロートより滴下し、更に滴下終了後、同温度にて反応系を3時間

攪拌保持した。ハロゲン化炭化水素の種類、滴下量を表4に示した。次いでフラスコ内に表4に示す濃度の水酸化ナトリウム水溶液を添加し、同表に示す温度にて同表に示す量の二硫化炭素を滴下し、滴下終了後、更に90℃に加熱して3時間攪拌保持した。得られた各金属捕集剤に実施例1～7と同様にして酸性水溶液を添加し、硫化水素ガスの発生の有無を試験した。結果を表5に示す。

【0029】

【表4】

		ハロゲン化アルキルとの反応条件				二硫化炭素との反応条件			
		ポリアルキレンポリアミンの種類	ハロゲン化アルキルの種類	ハロゲン化アルキル滴下量(g)	滴下温度(℃)	水酸化ナトリウム		二硫化炭素滴下量(g)	二硫化炭素滴下温度(℃)
						濃度(%)	量(g)		
実施例	8	トリエチレンテトラミン	クロロプロパン	119	95～100	5	1090	104	60
	9	ポリエチレンイミン (MW=1800)	ブromoエタン	56	95～105	15	273	78	40
	10	ポリエチレンイミン (MW=200,000)	クロロヘキサン	62	90～100	5	820	78	70
	11	メタキシレンジアミン	クロロブタン	144	85～100	10	296	56	40

【0030】

【表5】

硫化水素ガスの発生の有無		
比較例	8	有
	9	有
	10	有
	11	有

【発明の効果】以上説明したように本発明の金属捕集剤は、酸性の廃水に添加したり、酸性物質を含む飛灰、鉍滓、汚泥、土壌等処理する場合でも、有毒な硫化水素ガスが発生する虞れがないため、本発明方法で得られた金属捕集剤は利用範囲の拡大と、金属捕集剤による廃水等の処理作業の安全性の飛躍的な向上とを図ることができる効果がある。また本発明方法によれば、1級アミノ基を有し、且つ1級アミノ基と2級アミノ基とを合計で2個以上有するポリアミンから、2級アミノ基を少なくとも2個以上有し、且つ1級アミノ基は有さないポリアミンを確実に製造し、上記優れた金属捕集剤を効率良く製造できる。

【0031】